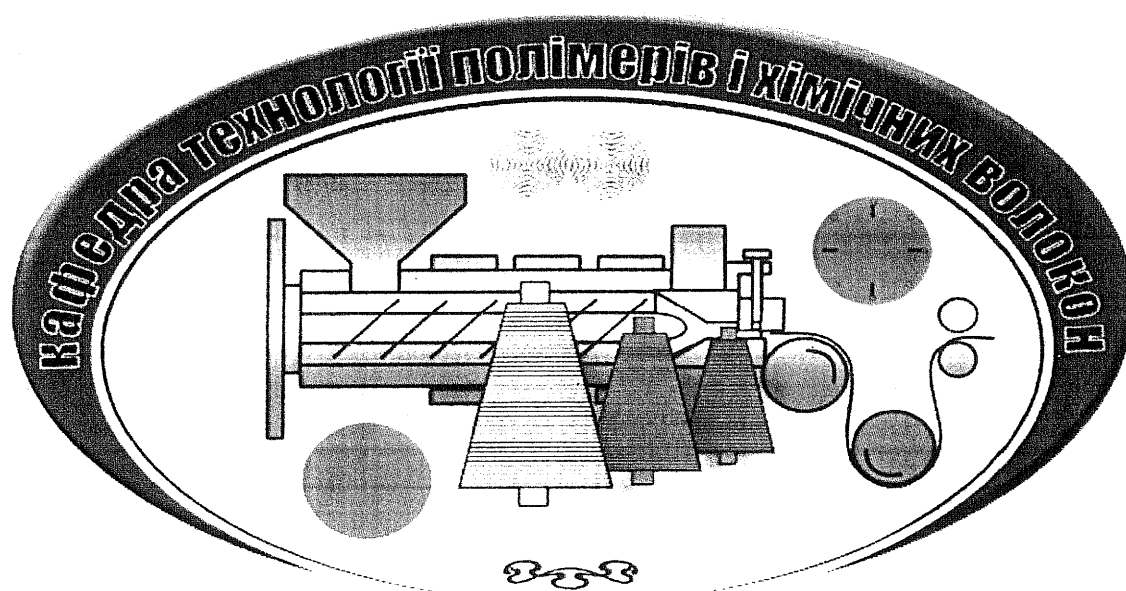


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

# ВІСНИК

КИЇВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ



50 років  
кафедрі  
ТПХВ

ISSN 1813-6796



2010 №4

4. Schmidt P.W., Nigh R.J. Slit height corrections in small angle X-ray scattering // Acta Cryst. – 1960. – № 1 (13). – P.480-483.
5. Штомпель В.І., Керча Ю.Ю., Петров В.В., Лебедєв О.Ф., Рябов С.В. Створення та дослідження структурної організації композитів на основі поліуретанового катіомера та природного крохмалю // Доповіді НАН України. – 2001. – № 2. – С. 157 – 162.
6. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы исследования полимеров. – К.: Наук. думка, 1982. – 296 с.
7. Ruland W. Small-angle scattering of two-phase systems: Determination and significance of systematic deviations from Porod's law // J. Appl. Cryst. – 1971. – № 1 (4). – P.70-73.
8. Perret R., Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode für die Röntgen-kleinwinkelstreuung von Hochpolymeren // Kolloid Z.-Z. Polymere. – 1971. – № 1-2 (247). – P. 835 – 843.
9. Штомпель В.І., Керча Ю.Ю. Структура линейных полимеров. – К.: Наук. думка, 2008. – 248 с.
10. Porod G. General theory // Small-angle x-ray scattering / Ed. by O.Glatter, O. Kratky. – London: Acad. Press, 1982. – P.17-51.

Надійшла 11.06.2010.

УДК 678.664+667.613.5

## ДЕГРАДУЮЧІ ПІНОПОЛІУРЕТАНИ НА ОСНОВІ ЛАКТОЗИ

І.В. ЯНОВИЧ, О.Р. АХРАНОВИЧ, Л.А. МАРКОВСЬКА, Ю.В. САВЕЛЬСВ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

*Синтезовано деградуючі пінополіуретани на основі природного вуглеводу – лактози, досліджено процеси деструкції синтезованих пінополіуретанів та досліджено характер взаємодії ізоціанатного та вуглеводного компонентів у складі ізоціанатних прекурсорів, які використовуються при синтезі пінополіуретанів*

Розвиток хімічної промисловості викликав появу багатьох синтетичних матеріалів, стійких до умов навколишнього середовища. Як наслідок, після закінчення строку експлуатації такі матеріали перетворюються на «полімерне сміття». Традиційними напрямками утилізації полімерних матеріалів є рециклінг, спалювання та захоронення у ґрунт, але кожен з них має свої недоліки. Високі вимоги екологічної безпеки, пред'явлені до полімерів, викликають необхідність використовувати нові методи утилізації полімерних відходів, шляхом їх розкладання під дією різних біотичних і абіотичних факторів довкілля. Наслідком впливу абіотичних факторів є кислотний і лужний гідроліз, окиснення, фотодеструкція; біотичних – гідроліз за участю продуктів метаболізму мікроорганізмів та ферментативний гідроліз та окиснення [1]. Це, в свою чергу, спрямовує науковців на розробку нових синтетичних матеріалів, що здатні руйнуватися в умовах навколишнього середовища.

Здатність полімерів руйнуватися залежить від ряду їх структурних характеристик, найбільш важливими з яких є хімічна структура полімеру, молекулярна маса, розгалуженість макроланцюга (наявність та природа бокових груп), надмолекулярна структура.

Більшість синтетичних полімерів, навіть при їхньому захороненні в ґрунт, вимагають для розкладання дуже тривалого терміну, що може тривати десятиліттями. В той час природні сполуки - вуглеводи (дисахариди, полісахариди, зокрема целюлоза, крохмаль, хітин та інші) протягом кількох місяців розкладаються з утворенням низькомолекулярних сполук безпечних для людини і природи.

Введення до синтетичного полімеру природного компонента уможливорює поєднання необхідних механічних властивостей та, гіпотетично, здатності до деградації [2]. Використання вуглеводів для виготовлення на їх основі полімерних матеріалів у цьому відношенні є актуальним, оскільки вони є відновлюваними в природі, відносно недорогими, часто є відходами при виробництві інших продуктів, здатні швидко розкладатись.

Нові ПУ-матеріали на основі вуглеводів можна отримати кількома шляхами: модифікація природних полісахаридів методами полімераналогічних перетворень; використання їх у сумішах з синтетичними полімерами; введення ланок з природних сахаридів у структуру макромолекули полімеру [3]. Введення ланок з природних вуглеводів у структуру макромолекули полімеру приводить до дефрагментації та подальшого її розкладання, що є одним з найефективніших методів боротьби із забрудненням навколишнього середовища полімерними відходами.

#### *Об'єкти та методи дослідження*

Для синтезу модельної сполуки використовували: моногідрат лактози - комерційний продукт (Merck) попередньо висушений до сталої маси при температурі 135°C для видалення кристалізаційної води, фенілізоціанат (ФІЦ) – комерційний продукт (Aldrich), диметилформамід (ДМФА) – попередньо очищений згідно [3].

Для синтезу пінополіуретанів використовували: поліетери – поліоксипропіленгліколі (Л) молекулярної маси від 2500 до 5003 та поліестери: П-2200 – продукт сополіконденсації адипінової кислоти, 1,4 – бутандіолу і триметилпропану з молекулярною масою 2200 («Радикал», Україна), П-7 – продукт сополіконденсації гліцерину, диетилгліколю і адипінової кислоти («Радикал», Україна), ПДА-800 - продукт поліконденсації адипінової кислоти і 1,4 – бутандіолу з молекулярною масою 800 («Краситель», Україна).

Толуїлендіізоціанат (суміш 2,4 та 2,6 – ізомерів) (ТДІ) («Окатим», Росія) очищений вакуумною перегонкою. Каталізатори - октоат олова, діазобіциклооктан (ДАБКО) («Балтийская мануфактура», Росія) та трис-(диметиламінометил)фенол (УП-606/2) («Химэкс Лимитед», Росія). Стабілізатори піни: КЕП-2 – блок-співполімер полідиметилсілоксану та алкиленоксидів («Оргсинтез», Росія) та вазелінове масло – комерційний продукт («Медхим», Росія ).

Дослідження методом ІЧ-спектроскопії синтезованої модельної сполуки реєстрували на спектрометрі TENSOR-37 (Tensor FTIR, Bruker) в області 600-4000  $\text{cm}^{-1}$  при температурі: 18(±1)°C. Зразки вивчались у вигляді порошка, запресованого у таблетку KBr.

Дослідження методами  $^1\text{H}$  ПМР-спектроскопії. Спектри  $^1\text{H}$  ПМР знімали з разрешенням 500 МГц. Для проведення експерименту готували розчин зразка у DMSO-d<sub>6</sub>. Вивчались спектри вихідних компонентів та модельної системи. Аналізували наявність сигналів залишків вихідних компонентів. А також сигнали протонів груп, які утворилися в результаті реакції вихідних компонентів.

Визначення молекулярномасового розподілу модельної сполуки визначали методом ексклюзійної хроматографії на рідинному хроматографі IC-8800 використовуючи у якості еталону розчин полістиролу в ДМФА. Для визначення ММР використовували бімодальні колонки CN-Zorbax.

Дослідження ППУ щодо наявності природної контамінації і відношення пліснявих грибів до вологості повітря та вологості субстрату проводили методами експериментальної мікології [4], дослідження дії пліснявих грибів на зразки пінополіуретанів згідно [5].

#### *Постановка завдання*

Метою роботи було створення деградуючих пінополіуретанів на основі природних вуглеводів на підставі дослідження характеру взаємодії ізоціанатного та вуглеводного компонентів у складі ізоціанатних прекурсорів та дослідження процесів деструкції синтезованих пінополіуретанів.

#### *Результати та їх обговорення*

Для дослідження характеру взаємодії ізоціанатного та вуглеводного компонентів у складі ізоціанатних прекурсорів, що використовуються при отриманні ППУ, було синтезовано модельну систему на основі лактози, як одного з доступних природних дисахаридів.

Модельну сполуку отримували за реакцією лактози з фенілізоціанатом (мольне співвідношення 1:2) у мінімальній кількості диметилформаміду. Реакцію проводили при температурі 75 °C протягом 60 хв. Перебіг реакції уретаноутворення контролювали методом ІЧ-спектроскопії за визначенням вмісту вільних NCO-груп ( $\nu_{\text{NCO}} = 2260 \text{ cm}^{-1}$ ) – до досягнення повної конверсії.

Продукт реакції очищали від непрореагованого вуглеводу шляхом переосадження в дистильовану воду. Після промивання модельну сполуку сушили у вакуумній шафі до сталої ваги при температурі 65 °C.

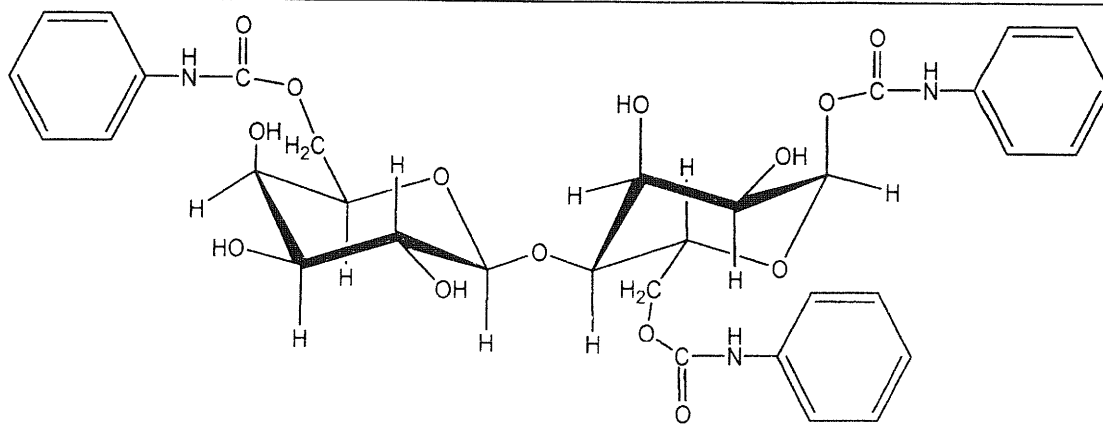
Отримана сполука являє собою білий дрібнокристалічний порошок, добре розчинний в етанолі, ДМФА, ДМСО, ацетоні, етилацетаті, сірчаному ефірі, діоксані, МЕК. Нерозчинний в воді, гексані, хлороформі, толуолі. Вихід продукту реакції становить 64,4 %.

Склад і структуру отриманої лактозовмісної модельної сполуки вивчали за допомогою ПМР- та ІЧ-спектроскопії. Порівняння ІЧ-спектрів синтезованої моделі і вихідного вуглеводу показало, що спільним для них є наявність інтенсивної смуги поглинання в області гідроксильних груп  $3200\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$  і відмінним – наявність смуги  $1729 \text{ cm}^{-1}$ , що характеризує валентні коливання C=O уретанових груп і смуги  $1548 \text{ cm}^{-1}$ , що характеризує деформаційні коливання NH – груп.

ПМР  $^1\text{H}$ -спектри вуглеводвмісної модельної сполуки містить чіткі сигнали, що відрізняє їх від вихідних вуглеводів. Сигнали в області 7-8,5 м.д. відповідають резонансу ароматичних протонів, поглинання в області 8,5-10 м.д. NH-групи свідчить про присутність уретанової групи.

Дані досліджень молекулярно-масового розподілу свідчать про утворення суміші ди-, три-, чотири- та п'ятизаміщених сполук.

Хімічна структура тризаміщеної лактозовмісної модельної сполуки зображена на рисунку.



Хімічна структура тризаміщеної лактозовмісної модельної сполуки

Таким чином, участь у реакції уретаноутворення не лише первинних, а й вторинних гідроксильних груп лактози сприяє утворенню розгалуженої структури, що є додатковим чинником структуроутворення пінополіуретанів.

Синтез пінополіуретанів (ППУ) проводили у дві стадії, згідно [6]:

- а) синтез прекурсору на основі толуїлендіізоціанату та лактози (ТДІ+Л);
- б) синтез ППУ, в складі яких є прекурсор (ТДІ+Л).

а) у реактор загрузали лактозу та додавали 2,4(2,6)-ТДІ в мольному співвідношенні 1:2, відповідно, і інтенсивно перемішували при температурі 60° С 90 хвилин. Одержаний прекурсор (ТДІ+Л), що містить 12,1 % кінцевих ізоціанатних груп (теор. знач. % NCO груп = 11,86) з молекулярною масою 708 г/моль, охолоджували до кімнатної температури при перемішуванні;

або в реактор загрузали лактозу і ТДІ у молярному співвідношенні 1:2 та додавали каталізатор октоат олова (Т = 60-62 °С, τ = 80 хв.). Після зменшення кількості вільних NCO-груп в реакційній суміші вдвічі до отриманого діізоціанату додавали лактозу у молярному співвідношенні 2:1 (Т = 60-62 °С, τ = 60 хв.). Кількість вільних NCO-груп контролювали титриметричним методом. Реакцію закінчували, коли кількість NCO-груп досягне теоретично розрахованого значення.

б) в широкогорлий реактор вносили воду, додавали каталізatori піноутворення та уретаноутворення, стабілізатори піни і перемішували. До отриманої суміші додавали суміш поліптеру та поліестеру. Після перемішування і одержання гомогенної суміші додавали прекурсор (ТДІ+Л), перемішували до появи піни ( 2-3 хв.), після чого заливали у форми.

Склад синтезованих ППУ наведено в табл.1

Для встановлення здатності до деструкції під дією різних деструктивних факторів навколишнього середовища ППУ, запропонованого складу, було досліджено наявність природної контамінації і відношення пліснявих грибів до вологості повітря та вологості субстрату, а також досліджено дію пліснявих грибів на зразки ППУ.

Результати досліджень наведено в табл.2.

Таблиця 1. Склад пінополіуретанів, мас. ч.

№ зразку	П-2200	П-7	ПДА-800	Л-3003	Л-5003	Л-2502	УП-606/2	ДАБ-КО	ТДІ	Прекурсор (ТДІ +Л)	
										ТДІ : Л-2:1	ТДІ : Л-4:3
1	+	-	-	+	-	-	-	+	-	96,0	-
2	+	-	-	+	-	-	+	-	-	96,0	-
3	+	-	-	+	-	-	-	+	-	-	240,8
4	+	-	-	+	-	-	+	-	-	-	240,8
5	-	+	-	-	-	+	+	-	-	381	-
6	-	-	+	-	+	-	+	-	-	-	443
7	+	-	-	+	-	-	-	+	+	-	-

\* - для всіх зразків як каталізатор використовують октоат олова, як стабілізатор піни КЕП-2 та вазелінове масло, як піноутворювач – воду.

Таблиця 2. Визначення деструкції ППУ матеріалу з різним вмістом прекурсору (ТДІ+Л) в кислому та лужному середовищах після 30-ти добової витримки

Номер зразка ППУ	Значення деструкції ППУ матеріалу після 30-ти добової витримки в різних середовищах, % мас.					
	Деструкція під впливом природної контамінації		Деструкція під впливом природної контамінації та вологої камери		Деструкція під впливом природної контамінації та живильного середовища	
	0,1 н розчин КОН	0,1 н розчин НСІ	0,1 н розчин КОН	0,1 н розчин НСІ	0,1 н розчин КОН	0,1 н розчин НСІ
1	20,66	22,96	7,96	12,59	17,2	22,96
2	20,69	22,91	8,32	13,24	18,2	23,15
3	26,34	26,54	29,93	28,71	35,65	28,65
4	26,42	26,57	29,95	28,76	35,66	28,69
5	20,58	22,97	8,43	13,56	18,43	23,89
6	26,78	26,64	30,12	29,56	36,67	29,34
7	0,5	1,0	5,08	3,4	5,15	3,49

Було встановлено, що перед початком дослідження на всіх зразках ППУ є у наявності по одній спороносна колонія пліснявих грибів (1-2 мм у діаметрі), з якої виділено та ідентифіковано *Penicilium cyclopium*. У вологій камері на зразках ППУ відмічено збільшення колонії і життєздатність пліснявих грибів зберігалась до кінця досліду. На живильному середовищі без додаткового інфікування зразки ППУ заросли пліснявими грибами однаково (3 – 4 бали), життєздатність колоній також зберігалась. Всі зразки ППУ спочатку заростали *Penicilium cyclopium*, а потім *Aspergillus niger*.

Для визначення деструкції синтезованих ППУ під дією різних деструктивних факторів навколишнього середовища вихідні зразки ППУ, зразки ППУ, що витримувались у вологій камері та на живильному середовищі, занурювались в 0,1н розчин КОН, 0,1н розчин НСІ і витримувались при температурі 36,6 – 37,0 °С протягом 30 діб.

Показано, що введення в ППУ прекурсору (ТДІ+Л) у мольному співвідношенні ТДІ:Л =2:1 приводить до 20,66-23,89 % мас. деструкції, а введення прекурсору (ТДІ+Л) в мольному співвідношенні ТДІ:Л = 4:3 приводить до 26,34-36,41 % мас. деструкції в порівнянні з ППУ без лактози ( ППУ-матриця ) 0,5-5,15 % мас.

Структуру отриманих ППУ з різним вмістом лактози досліджували методом ІЧ-спектроскопії. Для цього із ППУ-матриці та ППУ на основі прекурсору (ТДІ+Л) (ППУ-лактоза) за допомогою кулькового подрібнювача у криогенних умовах були отримані порошки, з яких потім пресували таблетки та знімали ІЧ-спектри. Порівняння отриманих спектрів показало присутність у спектрі ППУ-лактоза характерних смуг як ППУ-матриці, так і лактози, що свідчить про включення молекул лактози в макроланцюг.

### Висновки

Проведені дослідження показали, що створення макромолекули з введенням фрагментів визначеної функціональності - це шлях одержання матеріалів із заданими властивостями. Так, ППУ синтезовані на основі суміші поліптерів, поліестерів та ТДІ, в складі яких є прекурсор (ТДІ+Л) у мольному співвідношенні 2:1 і 4:3, відповідно, набувають здатність до деструкції під дією різних деструктивних факторів навколишнього середовища, а саме: а) тривалої дії підвищених вологості ( до 87% відн.) та температури (37°C); б) пліснявих грибів (переважно роду *Aspergillus* і *Penicilium* - найбільш активних біодеструкторів); в) 0,1н розчину КОН і 0,1н розчину НСІ.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Савельєв Ю.В., Веселов В.Я., Сухорукова С.А., Брикова О.М. Гібридні полімерні системи поліуретан-полісахарид / Вопр. химии и хим. технологии. – 2003. – № 6. –С. 100–103.
2. Singh B., Sharma N. Mechanistic implications of plastic degradation / Polymer Degradation and Stability – 2008, V. 93, – P. 561–584.
3. Общий практикум по органической химии . – Изд.: Мир, 1965. – 678 с.
4. Методы экспериментальной микологии. Справочник. - К.: Наук.думка, 1989. – 540 с.
5. ГОСТ 9. 048 - 9.053-75 (91). Материалы и изделия. Методы испытания на микробиологическую устойчивость.
6. Патент України № 37345, МПК C08G18/08, C08K3/34, C08K5/03, C08K5/06 Пінополіуретановий матеріал / Савельєв Ю.В., Марковська Л.А., Савельєва О.О., Пархоменко Н.Й. – 2008.– Бюл. № 22.

Надійшла 12.07.2010